

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|   |  |  |   |
|---|--|--|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :<br><b>H01L 33/00</b>  |  | <b>A2</b>  | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/21758</b>         |
|   |  |  | (43) Internationales<br>Veröffentlichungsdatum: 22. Mai 1998 (22.05.98) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/06004</b>  |  | (81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |   |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 1997 (30.10.97)  |  |  |   |
| (30) Prioritätsdaten:<br>196 46 119.7                      8. November 1996 (08.11.96)      DE  |  | <b>Veröffentlicht</b><br><i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>         |   |
| (71) Anmelder: <b>HOECHST RESEARCH &amp; TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH &amp; CO. KG [DE/DE];</b><br>Brünigstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).   |  |  |   |
| (72) Erfinder: <b>SPREITZER, Hubert; Inselsbergstrasse 10, D-65926 Frankfurt (DE). LUPO, Donald; Waldschmidtstrasse 7, D-60316 Frankfurt (DE). SCHENK, Hermann; Breckenheimer Strasse 32, D-65719 Hofheim (DE). YU, Nu; Usinger Strasse 39, D-61440 Oberursel (DE).</b> |  |  |   |

**(54) Title:** ELECTROLUMINESCENT DEVICE MADE OF ORGANIC MATERIAL

**(54) Bezeichnung: ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNG AUS ORGANISCHEM MATERIAL**

**(57) Abstract**

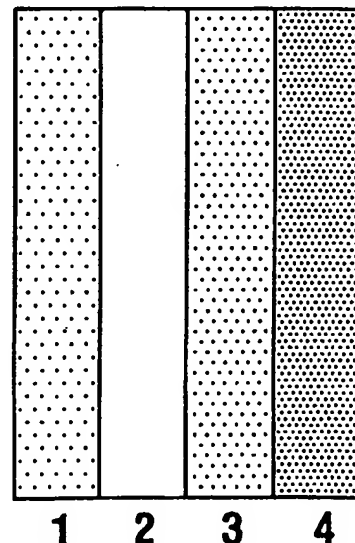
This invention concerns an electroluminescent device, the electroluminescence spectrum of which does not overlap with the absorption spectrum, which contains two or more organic layers between two electrodes. This device is characterized by the fact that a) two neighboring organic layers each have an optical band gap of at least 2.5 eV, and b) the wave length ( $\lambda_{\max}$  corresponding to an energy  $E_{\max}$ ), at which the electroluminescence reaches a maximum, lies in the range which corresponds to the energy difference  $\Delta E$  (ionization potential of the first organic layer minus electron affinity of the second organic layer),  $E_{\max}$  being less than or equal to 2.5 eV.

### (57) Zusammenfassung

Eine Elektrolumineszenzvorrichtung, deren Elektrolumineszenzspektrum nicht mit dem Absorptionsspektrum überlappt, enthaltend zwischen zwei Elektroden zwei oder mehr organische Schichten, ist dadurch gekennzeichnet, daß a) zwei organische Schichten, die benachbart sind, jeweils eine optische Bandlücke von mindestens 2,5 eV aufweisen, b) die Wellenlänge ( $\lambda_{\max}$  entsprechend einer Energie  $E_{\max}$ ), bei der die Elektrolumineszenz ein Maximum zeigt, in einem Bereich liegt, der der Energiedifferenz  $\Delta E$  (Ionisationspotential der ersten organischen Schicht minus Elektronenaffinität der zweiten organischen Schicht) entspricht, wobei gleichzeitig gilt, daß  $E_{\max}$  kleiner gleich 2,5 eV ist.

### SCHEMATIC REPRESENTATION OF A TWO LAYER E-L DEVICE

## SCHEMATISCHE ANSICHT EINER ZWEISCHICHT-EL-VORRICHTUNG



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                   |    |   |    |                                |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                           | LS | Lesotho   | SI | Slowenien                      |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                          | LT | Litauen   | SK | Slowakei                       |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                        | LU | Luxemburg                                       | SN | Senegal                        |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                             | LV | Lettland  | SZ | Swasiland                      |
| AZ | Aserbaidshan                 | GB | Vereinigtes Königreich            | MC | Monaco  | TD | Tschad                         |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                          | MD | Republik Moldau                                 | TG | Togo                           |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                             | MG | Madagaskar                                      | TJ | Tadschikistan                  |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                            | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                   |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                      | ML | Mali  | TR | Türkei                         |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                            | MN | Mongolei  | TT | Trinidad und Tobago            |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                            | MR | Mauretanien                                     | UA | Ukraine                        |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                            | MW | Malawi  | UG | Uganda                         |
| BY | Belarus                      | IS | Island                            | MX | Mexiko  | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                           | NE | Niger   | UZ | Usbekistan                     |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                             | NL | Niederlande                                     | VN | Vietnam                        |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                             | NO | Norwegen  | YU | Jugoslawien                    |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                       | NZ | Neuseeland                                      | ZW | Zimbabwe                       |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen   |    |                                |
| CM | Kamerun                      | KR | Republik Korea                    | PT | Portugal  |    |                                |
| CN | China                        | KZ | Kasachstan                        | RO | Rumänien  |    |                                |
| CU | Kuba                         | LC | St. Lucia                         | RU | Russische Föderation                            |    |                                |
| CZ | Tschechische Republik        | LI | Liechtenstein                     | SD | Sudan   |    |                                |
| DE | Deutschland                  | LK | Sri Lanka                         | SE | Schweden  |    |                                |
| DK | Dänemark                     | LR | Liberia                           | SG | Singapur  |    |                                |
| EE | Estland                      |    |                                   |    |   |    |                                |

## Beschreibung

### ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNG AUS ORGANISCHEM MATERIAL

Die Erfindung betrifft eine Mehrschicht-Elektrolumineszenzvorrichtung, deren Elektrolumineszenzspektrum nicht mit dem Absorptionsspektrum überlappt.

Es besteht ein großer Bedarf an flachen großflächigen Lichtquellen für Beleuchtungszwecke, Anzeigeelemente und Bildschirmtechnologien. Derzeit ist keine der eingeführten Technologien für diesen Anwendungsbereich vollständig befriedigend.

Als Alternative zu herkömmlichen Anzeige- und Beleuchtungselementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden Flüssigkristallanzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz(EL)vorrichtungen auch auf Basis organischer EL-Materialien entwickelt worden.

Als Elektrolumineszenz bezeichnet man das Phänomen, daß bestimmte Stoffe befähigt sind, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen. Das physikalische Modell zur Beschreibung dieses Effektes basiert auf der Rekombination von Elektronen und Elektronenlücken, sogenannten Löchern, unter Aussendung von Strahlung.

Als organische EL-Materialien finden sowohl niedermolekulare Verbindungen (siehe z.B. C.W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913; EP-A 0 120 673; US-S 4,720,432 und EP-A 0 278 757) als auch Polymere (siehe z.B. R.H. Friend et al., Nature 1990, 347, 539; WO-A 90/13 148) Verwendung.

Eine organische EL-Vorrichtung enthält zwischen einer Kathode und einer

Anode mindestens eine organische elektrolumineszierende Schicht. Es sind aber seit längerem Vorrichtungen bekannt, die zwei oder mehr organische Schichten zwischen den beiden Elektroden enthalten (siehe z.B. C.W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913).

Obwohl mit solchen Vorrichtungen bereits gute Ergebnisse erzielt wurden, kann die Entwicklung von EL-Vorrichtungen noch in keiner Weise als abgeschlossen gelten, und es bleibt ein weiter Raum für die Weiterentwicklung solcher Vorrichtungen.

Aufgabe war es daher, EL-Vorrichtungen mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil zu entwickeln. Besonderes Augenmerk sollte dabei der Verbesserung der Langzeitstabilität unter Einsatzbedingungen, d.h. vor allem Vorhandensein von Tageslicht, gelten.

Es wurde nun gefunden, daß es bei EL-Vorrichtungen, die zwei oder mehr organische Schichten enthalten, möglich ist, durch gezielte Auswahl der organischen Materialien und entsprechenden Schichtaufbau zu einer Entkopplung von Absorptions- und Emissionsspektrum zu gelangen. Das heißt, es besteht keine Überlappung mehr zwischen der Absorption der Materialien und der Elektrolumineszenz. Dies kann nun dazu verwendet werden, organische EL-Vorrichtungen vor Lichtabsorption zu schützen, ohne dabei - wie bisher üblich - Effizienzverluste bei der Elektrolumineszenz in Kauf nehmen zu müssen.

Nach dem Stand der Technik sind zwei Effekte bekannt, die zu einer starken Farbverschiebung zwischen Absorption und Emission führen können. Zum einen kann durch Excimerenbildung im Feststoff die Emissionsbande zu niedrigerer Energie, d.h. zu größeren Wellenlängen verschoben werden (vgl. z. B. J. Huber et al., Acta Polymer., 1994, 45, 244). Der Hauptnachteil dieses Verfahrens ist die nur geringe Effizienz; Excimerenlumineszenz findet im

allgemeinen nur mit geringen Quantenausbeuten statt. Ein anderes Verfahren ist, eine spezielle geometrische Anordnung in der Vorrichtung unter Zuhilfenahme von Halbspiegeln (sog. "Mikroresonatoren") vorzusehen, die eine Verstärkung einzelner Segmente der Gesamtemissionsbande unter gleichzeitiger Unterdrückung der übrigen Emissionsbereiche verursacht. Dies kann durch Wahl der entsprechenden Randbedingungen zu einer deutlichen Verschiebung zum langwelligen Bereich hin führen (vgl. z. B. H. F. Wittmann et al., Adv. Mater., 1995, 7, 541; Dodabalapur et al., Appl. Phys. Lett 1994, 18, 2308; Tsutsui et al., Synth. Metals 1995, 71, 2001). Allerdings ist es mit Mikroresonatoren nur möglich, die Emissionswellenlänge innerhalb des Lumineszenzspektrums zu verschieben. Darum sind beide Verfahren hinsichtlich Herstellung von Elektrolumineszenzbaulementen mit starker Entkoppelung von Absorption und Emission und hoher Effizienz nicht befriedigend.

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher eine Elektrolumineszenzvorrichtung, deren Elektrolumineszenzspektrum nicht mit dem Absorptionsspektrum überlappt, enthaltend zwischen zwei Elektroden zwei oder mehr organische Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) zwei organische Schichten, die benachbart sind, jeweils eine optische Bandlücke von mindestens 2,5 eV aufweisen,
- b) die Wellenlänge ( $\lambda_{\max}$  entsprechend einer Energie  $E_{\max}$ ), bei der die Elektrolumineszenz ein Maximum zeigt, in einem Bereich liegt, der der Energiedifferenz  $\Delta E$  (Ionisationspotential der ersten organischen Schicht minus Elektronenaffinität der zweiten organischen Schicht) entspricht, wobei gleichzeitig gilt, daß  $E_{\max}$  kleiner gleich 2,5 eV ist.

Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung läßt sich die Farbe der Elektrolumineszenz über weite Bereiche leicht einstellen, auch wenn organische Materialien verwendet werden, die nicht oder nur geringfügig im sichtbaren

Wellenlängenbereich absorbieren.

Insbesondere erlaubt die erfindungsgemäße Vorrichtung die Behebung eines Nachteils sämtlicher bis dato verwendeter Substanzen, welcher darin besteht, daß sie bei Bestrahlung mit Licht im Wellenlängenbereich der Absorption in Gegenwart von Luft degradieren. Für typischerweise verwendete Polymere ist dies beispielsweise beschrieben bei M. Yan et al., Phys. Rev. Lett. 1994, 73, 744 und T. Zyung et al., Appl. Phys. Lett. 1995, 67, 3420. Auch für niedermolekulare Farbstoffe ist der Effekt dokumentiert, z.B. in Lehrbüchern über organische Photochemie (z. B. M. Klessinger, J. Michl, Excited States and Photochemistry of Organic Molecules, 1995, VCH, Weinheim; N. J. Turro, Photochemistry of Organic Molecules, 1974, ACS). Diese Empfindlichkeit organischer und polymerer Werkstoffe führt zu verringerter Stabilität hinsichtlich Lagerung und Betriebslebensdauer der Vorrichtung.

Da die Wellenlängen von Lumineszenz und Absorption im Regelfall trotz der bekannten Verschiebung überlappen, konnte die Lagerstabilität einer Vorrichtung bisher nicht durch Einbau eines Kantenfilters erhöht werden, der Licht im Absorptionsbereich absorbiert. Dadurch wäre ein wesentlicher Anteil der Elektrolumineszenz absorbiert worden, was zu einer Verringerung der Effizienz geführt hätte.

Bei einer erfindungsgemäßen Vorrichtung stellt der Einbau eines Filters dagegen kein Problem dar, d.h. die Effizienz der Vorrichtung wird dadurch nicht beeinträchtigt.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist, daß in herkömmlichen organischen und polymeren EL-Vorrichtungen durch die Überlappung von Lumineszenz und Absorption ein Teil der erwünschten Elektrolumineszenz innerhalb des Bauelements absorbiert wird, was sowohl die

Effizienz als auch die Betriebslebensdauer verringert. Dies kann durch die erfindungsgemäße Vorrichtung nahezu vollständig vermieden werden.

Unter Nichtüberlappung von Absorptions- und Elektrolumineszenzspektrum im Sinne der Erfindung wird verstanden, daß am Schnittpunkt des normierten Absorptions- und Elektrolumineszenzspektrums und im gesamten Überlappungsbereich die Intensität  $\leq 0,05$ , vorzugsweise  $\leq 0,02$ , besonders bevorzugt  $\leq 0,01$ , ist.

Normiert bedeutet, daß dem längstwelligsten Absorptionsmaximum und dem Elektrolumineszenzmaximum jeweils der Wert 1 zugeordnet wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist schematisch in der Figur 1 dargestellt.

An eine Anode 1, die vorzugsweise eine hohe Austrittbarkeit aufweist und beispielsweise aus Gold, Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zinndioxid oder Polyanilin besteht, schließt sich eine erste organische Schicht 2 an, die vorzugsweise gute Transporteigenschaften für Löcher aufweist (HTL, Hole Transport Layer). An diese grenzt eine zweite organische Schicht 3, die vorzugsweise gute Transporteigenschaften für Elektronen aufweist (ETL, Electron Transport Layer). Den Abschluß bildet eine Kathode 4, die vorzugsweise eine niedrige Austrittsarbeit aufweist und beispielsweise aus Ca, Sm, Yb, Mg oder Mg/Ag besteht.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung enthält somit einen hetero-p-n-Übergang.

Bei Anlegen einer Spannung wird aus der Anode 1 eine positive Ladung (Loch) in die erste organische Schicht 2 injiziert. Ebenso wird aus der Kathode 4 ein Elektron in die zweite organische Schicht 3 injiziert.

Gemäß dem Stand der Technik erfolgt die strahlende Rekombination (Elektrolumineszenz) vorwiegend oder gar ausschließlich aus einer der organischen Schichten oder einer Lumineszenzschicht, die sich zwischen Elektronen- und Lochtransportschicht befindet. Das Elektrolumineszenzspektrum entspricht daher im wesentlichen dem der eingesetzten Materialien (vgl. z.B. die oben zitierten Literaturstellen).

Erfindungsgemäß wird jedoch durch eine gezielte Kombination der verwendeten organischen Materialien, insbesondere unter Berücksichtigung der Parameter, Elektronenaffinität und Ionisationspotential, und der Schichtdicken dafür gesorgt, daß es zur Grenzflächenlumineszenz kommt.

Grenzflächenlumineszenz bedeutet im Sinne der Erfindung, daß das Elektrolumineszenzspektrum der Mehrschichtvorrichtung verschieden von dem der Einzelmaterialien ist und insbesondere ein Maximum aufweist, welches im Bereich (vorzugsweise  $\pm 0,2$  eV) der Differenz zwischen dem Ionisationspotential (IP) der HTL und der Elektronenaffinität (EA) der ETL liegt.

Dies kann modellhaft wie folgt erklärt werden: Ein von der Kathode in die ETL injiziertes Elektron bewegt sich bis zur Grenzfläche, wo es mit einem Loch, welches von der Anode in die HTL injiziert wurde, rekombiniert; dabei wird Strahlung freigesetzt: Die Energie dieser Strahlung (E) entspricht in etwa der Differenz zwischen dem Ionisationspotential (IP) der HTL und der Elektronenaffinität (EA) der ETL. Dies führt dazu, daß nicht die Differenz dieser beiden Werte für eine einzelne Substanz sondern die Kombination von zwei Substanzen für den zu erzielenden Farbton ausschlaggebend sind.

Es sei betont, daß der Realitätsgehalt eines solchen Modells für die Erfindung an sich ohne Belang ist.



Das Phänomen der Grenzflächenlumineszenz ist ansatzweise bereits aus der Literatur bekannt, siehe M. Berggren et al., I. Appl. Phys. 1994, 76, 7530 und T. Zyung et al., Mol. Cryst. Liq Cryst. 1996, 280, 357, seine anwendungsrelevante Bedeutung wurde jedoch nicht erkannt.

Erfindungsgemäß werden die beiden organischen Materialien so gewählt, daß das durch die Grenzflächenlumineszenz erzeugte Maximum der Elektrolumineszenz (mit einer Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  und einer dieser entsprechenden Energie  $E_{\max}$ , die im Bereich der Energiedifferenz, vorzugsweise  $\pm 0,2$  eV, zwischen  $IP_{\text{HTL}}$  und  $EA_{\text{ETL}}$  liegt) eine Energie  $E_{\max} \leq 2,5$  eV, vorzugsweise  $\leq 2,3$  eV, besonders bevorzugt  $\leq 2,2$  eV, aufweist. Vorzugsweise liegt  $E_{\max}$  im Bereich von ungefähr 1,2 eV bis ungefähr 2,5 eV.

Ebenso müssen die erfindungsgemäß eingesetzten organischen Materialien jeweils eine optische Bandlücke ( $\Delta E = IP - EA$ ) von mindestens 2,5 eV, vorzugsweise 2,7 eV, besonders bevorzugt 2,9 eV aufweisen. Bevorzugt liegt die optische Bandlücke im Bereich von ungefähr 2,5 eV bis ungefähr 4,0 eV.

Materialien, die sich als ETL oder HTL in der erfindungsgemäßen Vorrichtung eignen, sind prinzipiell in großer Zahl aus der Literatur bekannt (siehe z.B. die oben zitierte Literatur).

Als Lochtransportschicht eignen sich beispielsweise

- a) Triarylaminderivate (siehe z.B. Bässler et al., Adv. Mater. 1995, 7, 551),
- b) unsubstituierte oder dialkoxysubstituierte PPV-Polymere (siehe z.B. WO 90/13 148).

Als Elektronentransportschicht eignen sich beispielsweise

- a) Oxadiazolderivate (siehe z.B. Bässler et al., Adv. Mater. 1995, 7, 551),
- b) Cyanosubstituierte PPV-Polymere (siehe z.B. WO 94/29 883).

Die aufgeführten Materialien sind teilweise kommerziell erhältlich oder können nach der zitierten oder der in den Zitaten der dort angegebenen Literatur hergestellt werden.

Die relevanten Stoffparameter, Elektronenaffinität und Ionisationspotential, sind für die einzelnen Stoffe entweder bereits aus der Literatur bekannt oder können nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden in einfachen, routinemäßigen Vorversuchen ermittelt werden. So ist dies beispielsweise durch Cyclovoltametrie, oder auch Photoelektronenspektroskopie (UPS, XPS) möglich.

Die organischen Schichten weisen üblicherweise jeweils eine Schichtdicke von 10 bis 200 nm, vorzugsweise 20 bis 200 nm, besonders bevorzugt von 30 bis 150 nm, auf.

Um die Grenzflächenlumineszenz zu erzielen ist es in der Regel notwendig, die Schichtdicke zumindest einer der organischen Schichten zu variieren. Dies ist standardmäßig z.B. durch Variation der Aufdampf- (bei Verwendung von Vakuumaufbringmethoden) oder Aufschleuderbedingungen (bei Verwendung von Lösungsmitteltechniken) möglich.

An sich ist es möglich, den geeigneten Aufbau der Vorrichtung theoretisch zu bestimmen, vielfach wird es jedoch einfacher sein, den Aufbau einer gegebenen Materialkombination durch routinemäßige Versuche (beispielsweise durch Variation der Schichtdicke(n)) zu optimieren. Grund dafür ist, daß in der Regel die benötigten physikalischen Größen, wie Injektionsbarrieren, nur sehr aufwendig zu bestimmen sind.

Allgemein folgt der Aufbau der erfindungsgemäßen EL-Vorrichtung den bekannten Zwei- oder Mehrschichtvorrichtungen, wie sie beispielsweise in

US-A 4,539,507 und US-A 5,151,629 und in der Figur 1 beschrieben sind.

Auf geeigneten, vorzugsweise transparenten Substraten, wie Glas oder PET, wird nach bekannten Verfahren zunächst eine der beiden Elektroden, z.B. durch physikalisches Aufdampfen, Zerstäuben, chemische Abscheidungsverfahren, Spraypyrolyse, Sol-Gel-Verfahren aufgebracht, wobei sich im Falle organischer Elektroden auch typische organische Beschichtungstechniken, wie Lackschleudern (Spin-Coating), eignen. Danach werden zwei oder mehr organische Schichten vorzugsweise mit Hilfe einer der unten genannten Methoden aufgebracht und schließlich die zweite Elektrode aufgetragen.

Als Kathode können beispielsweise Metalle oder metallische Legierungen, wie Ca, Sm, Yb, Mg, Al, In, Mg/Al, dienen. Als Anode eignen sich beispielsweise Metalle, wie Au, andere metallisch leitende Stoffe, wie ITO, Zinndioxid, oder leitende Polymere, wie Polyanilin. Mindestens eine der Elektroden muß transparent oder transluzent sein.

Die organischen Schichten können beispielsweise nach gängigen Beschichtungsverfahren aufgebracht werden, z.B. Aufdampftechniken, Lösungsmittelverfahren, wie Lackschleudern, Tauchen oder Fließverfahren oder weiteren Verfahren wie die Langmuir-Blodgett Technik oder Chemisorption.

Neben den erfindungsgemäß geforderten zwei organischen Schichten kann die erfindungsgemäße Vorrichtung noch weitere Ladungsinjektions- und/oder Ladungstransportschichten enthalten.

Gegen Umwelteinflüsse, wie Wasser und Luft, wird die Vorrichtung zweckmäßigerweise versiegelt, beispielsweise durch das Aufdampfen einer abschließenden Aluminiumschicht über die Metallkathode.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung enthält darüber hinaus Mittel zum Anlegen einer externen Spannung zur Erzeugung des elektrischen Feldes, beispielsweise durch eine Batterie.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Vorrichtung einen Filter, der Strahlung im Bereich der Absorption der verwendeten organischen Materialien herausfiltert. Geeignet sind beispielsweise handelsübliche UV/Vis-Filter(folien).

Elektrolumineszenzvorrichtungen finden Anwendung z.B. als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, Hinweisschilder, und in optoelektronischen Kopplern.

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen EL-Vorrichtung in selbstleuchtenden Anzeigeelementen oder optoelektronischen Kopplern.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrolumineszenzvorrichtung, bei der Absorptionsspektrum und Elektrolumineszenzspektrum nicht überlappen, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) man auf eine Elektrode zwei oder mehrere organische Schichten und eine Gegenelektrode aufbringt,
- b) man für zwei benachbarte organische Schichten jeweils Materialien verwendet, die eine Bandlücke von mindestens 2,5 eV aufweisen, wobei
- c) man durch die Kombination geeigneter Materialien und Schichtdicken bewirkt, daß es bei Anlegen einer Spannung zu Grenzflächenlumineszenz kommt,
- d) man die beiden Materialien so wählt, daß das Maximum der Grenzflächenlumineszenz bei einer Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  liegt, deren entsprechende Energie  $E_{\max} \leq 2,5$  eV ist, und

- e) man die Vorrichtung gegebenenfalls mit einem Filter im Bereich der Absorption der organischen Schichten versieht.

In der vorliegenden Anmeldungen sind verschiedene Dokumente zitiert, beispielsweise um das technische Umfeld der Erfindung zu illustrieren. Auf alle diese Dokumente wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen, sie gelten durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Auf den Inhalt der deutschen Patentanmeldung 19646119.7, deren Priorität die vorliegende Anmeldung beansprucht, sowie auf die Zusammenfassung der vorliegenden Anmeldung wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen; sie gelten durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung belegen und erläutern ohne sie einzuschränken.

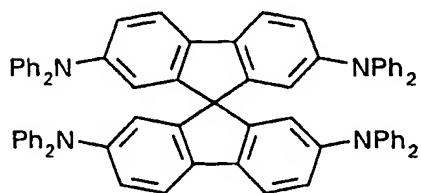
### Beispiele

#### Beispiel 1: Vorrichtung 1

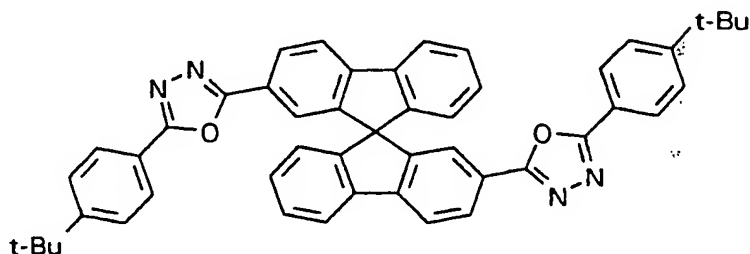
Es wurde eine Vorrichtung mit folgendem Aufbau verwendet:

ITO//Verbindung 1 (Schichtdicke 38 nm)//Verbindung 2

(Schichtdicke 45 nm)//Sm.



Verbindung 1



Verbindung 2

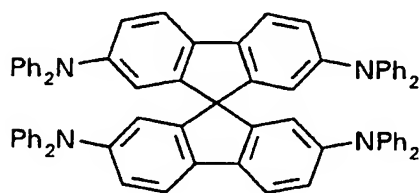
Die Verbindungen wurden wie in der EP-A-0 676 461 beschrieben synthetisiert.

Die Vorrichtung wurde wie folgt präpariert: Verbindung 1 wurde auf vorgereinigtes ITO (auf Glas) aus einer 10 mg/ml Chlorbenzol-Lösung bei 2000 U.p.M. aufgeschleudert. Verbindung 2 und die Kathode wurden durch Vakuumsublimation aufgebracht. Die Strom-Spannungskurven sind in Fig. 2 dargestellt. Die entscheidenden Potentialwerte wurden durch elektrochemische Messungen wie folgt bestimmt: Verbindung 1 (IP1 = 5,0 eV; EA1 < 2,0 eV), Verbindung 2 (IP2 = 5,9 eV; EA2 = 2,5 eV). Die Photolumineszenzmaxima der beiden Verbindungen liegen bei 3,1 eV (Verbindung 1) bzw. 3,3 eV (Verbindung 2). Das Elektrolumineszenzmaximum der so hergestellten Vorrichtung war hingegen merklich rotverschoben: 2,5 eV.

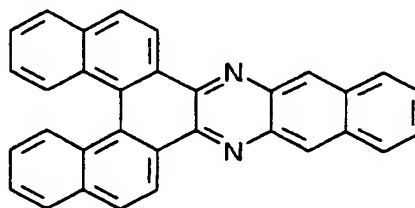
#### Beispiel 2:

Es wurde eine Vorrichtung mit folgendem Aufbau verwendet:

ITO//Verbindung 1 (Schichtdicke 38 nm)//Verbindung 3 (Schichtdicke 39 nm)//Mg-Al-Legierung (3/97).



Verbindung 1



Verbindung 3

Verbindung 3 wurde gemäß (A. Mannschreck et al., J. Chem. Res. (9), 1995, 180) synthetisiert.

Die Vorrichtung wurde wie folgt präpariert: Verbindung 1 wurde auf vorgereinigtes ITO einer 10 mg/ml Chlorbenzol-Lösung bei 2000 U.p.M. aufgeschleudert. Verbindung 3 und die Kathode wurden durch

Vakuumsublimation aufgebracht. Die Strom-Spannungskurven sind in Fig. 3 dargestellt. Die entscheidenden Potentialwerte wurden durch elektrochemische Messungen wie folgt bestimmt: Verbindung 1 ( $IP1 = 5,0 \text{ eV}$ ;  $EA1 < 2,0 \text{ eV}$ ), Verbindung 3 ( $IP2 > 6,0 \text{ eV}$ ;  $EA2 = 3,3 \text{ eV}$ ). Die Photolumineszenzmaxima der beiden Verbindungen liegen bei  $3,1 \text{ eV}$  Verbindung 1 bzw.  $3,0 \text{ eV}$  (Verbindung 2). Das Elektrolumineszenzmaximum der so hergestellten Vorrichtung war hingegen merklich rotverschoben:  $1,8 \text{ eV}$ .

#### Beispiel 3

Die Vorrichtung aus Beispiel 1 wurde mit einer UV/VIS-Absorptionsfolie, welche Licht mit Wellenlängen kleiner als  $450 \text{ nm}$  komplett (Transmission  $< 0,01 \%$ ) absorbiert, versehen.

Diese Vorrichtung wurde am Tageslicht aufbewahrt. Ein Funktionstest nach 7 Tagen ergab, daß die Vorrichtung nahezu unverändert, wie direkt nach der Präparation, funktionierte. Bei einer nicht gegen Licht geschützten Vergleichsvorrichtung war hingegen nach 7 Tagen die Effizienz deutlich herabgesetzt.

#### Beispiel 4

Analog Beispiel 3, nur mit der Vorrichtung aus Beispiel 2 und einer Folie, die Licht kleiner  $500 \text{ nm}$  komplett absorbiert.

Ergebnis: analog Beispiel 3

## Patentansprüche:

1. Elektrolumineszenzvorrichtung, deren Elektrolumineszenzspektrum nicht mit dem Absorptionsspektrum überlappt, enthaltend zwischen zwei Elektroden zwei oder mehr organische Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß
  - a) zwei organische Schichten, die benachbart sind, jeweils eine optische Bandlücke von mindestens 2,5 eV aufweisen,
  - b) die Wellenlänge ( $\lambda_{\max}$  entsprechend einer Energie  $E_{\max}$ ), bei der die Elektrolumineszenz ein Maximum zeigt, in einem Bereich liegt, der der Energiedifferenz  $\Delta E$  (Ionisationspotential der ersten organischen Schicht minus Elektronenaffinität der zweiten organischen Schicht) entspricht, wobei gleichzeitig gilt, daß  $E_{\max}$  kleiner gleich 2,5 eV ist.
2. Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1, enthaltend einen Filter für elektromagnetische Strahlung im Bereich der Wellenlängen der Absorption der organischen Materialien.
3. Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die optische Bandlücke mindestens 2,7 eV beträgt.
4. Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß  $E_{\max} \leq 2,3$  eV ist.
5. Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß  $E_{\max}$  gleich  $\Delta E \pm 0,2$  eV ist.
6. Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die eine organische



Schicht gute Transporteigenschaften für Löcher aufweist und ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Triarylaminderivate und unsubstituierte oder dialkoxysubstituierte Poly(paraphenylenvinyl)-Derivate enthält.

7. Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine organische Schicht gute Transporteigenschaften für Elektronen aufweist und ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Oxadiazolderivate und cyanosubstituierte Poly(paraphenylenvinylenderivate enthält.

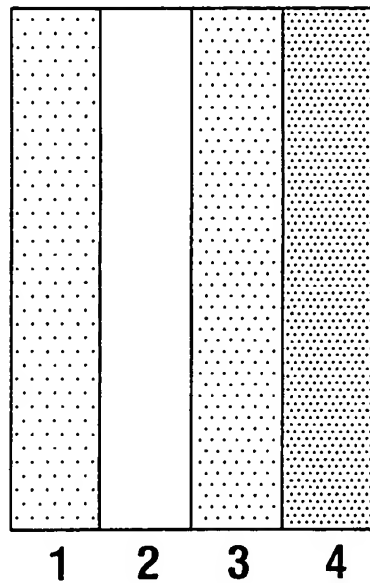
8. Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzliche Ladungstransport- und/oder Ladungsinjektionsschichten enthält.

9. Verfahren zur Herstellung einer Elektrolumineszenzvorrichtung, bei der Absorptionsspektrum und Elektrolumineszenzspektrum nicht überlappen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß

- a) man auf eine Elektrode zwei oder mehrere organische Schichten und eine Gegenelektrode aufbringt,
- b) man für zwei benachbarte organische Schichten jeweils Materialien verwendet, die eine Bandlücke von mindestens 2,5 eV aufweisen, wobei
- c) man durch die Kombination geeigneter Materialien und Schichtdicken bewirkt, daß es bei Anlegen einer Spannung zu Grenzflächenlumineszenz kommt,
- d) man die beiden Materialien so wählt, daß das Maximum der Grenzflächenlumineszenz bei einer Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  liegt, deren entsprechende Energie  $E_{\max} \leq 2,5$  eV ist, und
- e) man die Vorrichtung gegebenenfalls mit einem Filter im Bereich der Absorption der organischen Schichten versieht.

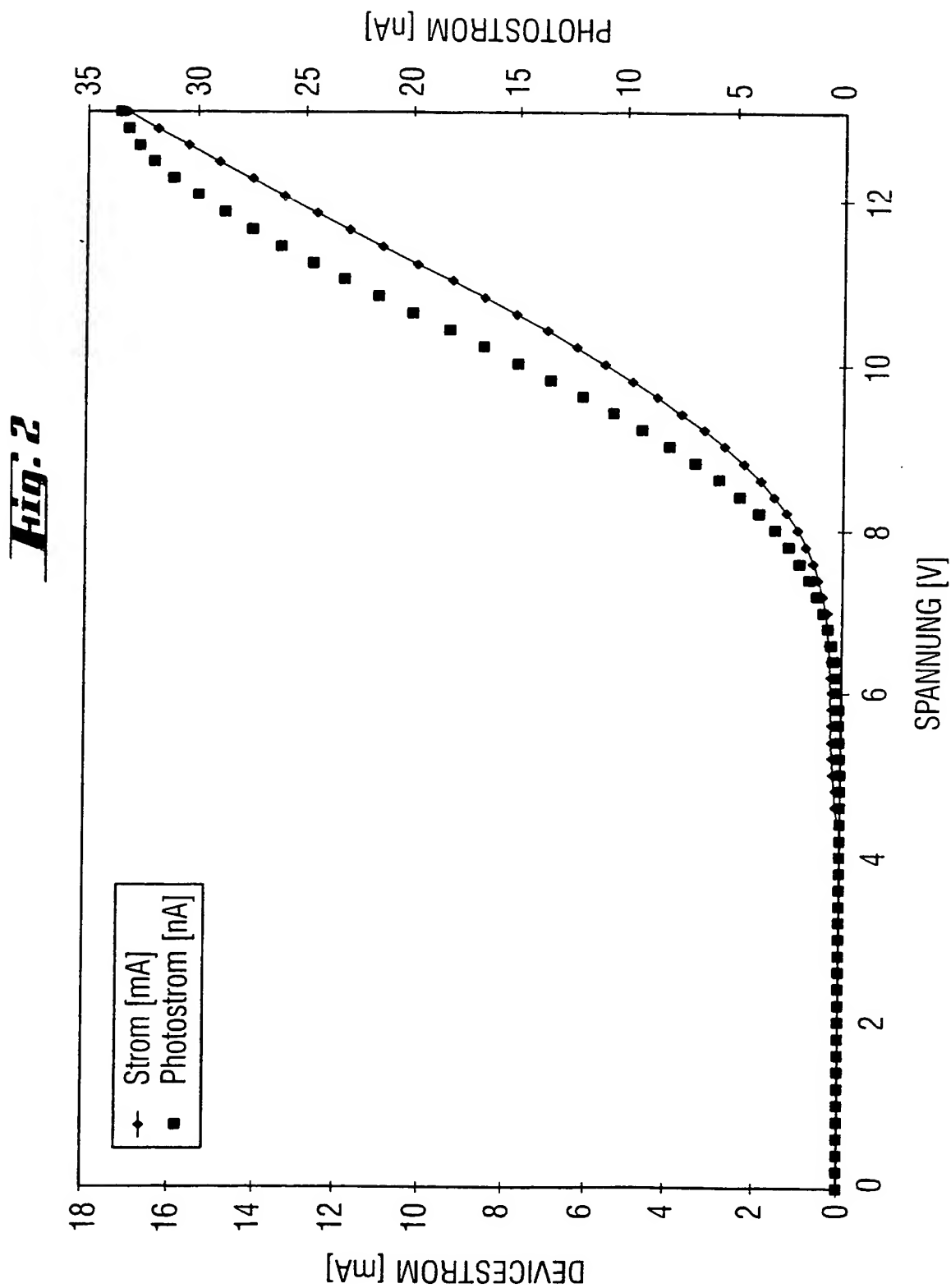
10. Verwendung einer Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einer oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 als selbstleuchtendes Anzeigeelement oder in optoelektronischen Kopplern.

***Fig. 1*** SCHEMATISCHE ANSICHT EINER  
ZWEISCHICHT-EL-VORRICHTUNG

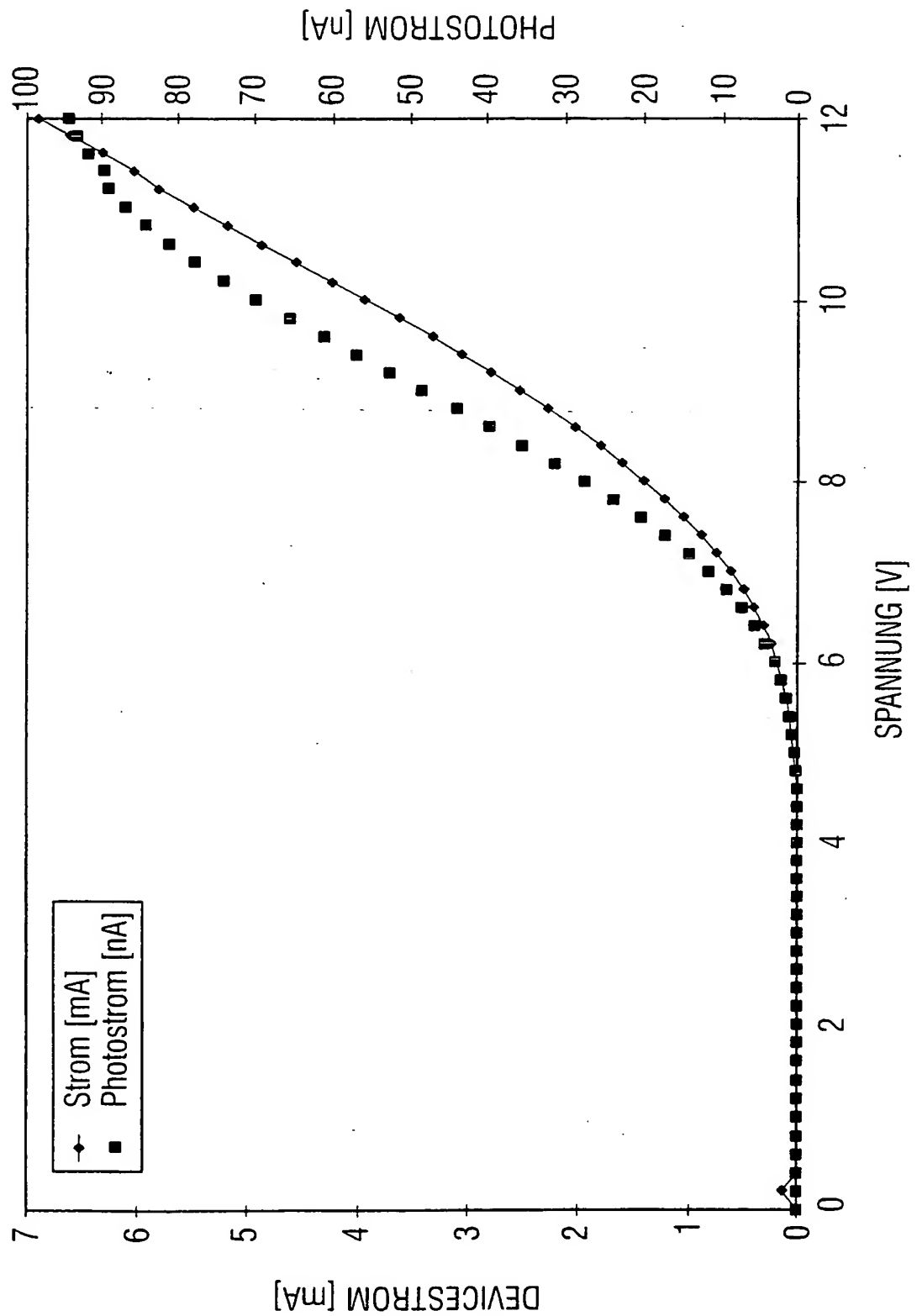


BEST AVAILABLE COPY

2 / 3



**Fig. 3**



BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



|  |   |   |
|--|---|---|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b><br><b>H01L 33/00, 51/20</b>   | <b>A3</b>   | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 98/21758</b><br><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 22. Mai 1998 (22.05.98) |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/06004<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 30. Oktober 1997 (30.10.97)<br><br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>196 46 119.7      8. November 1996 (08.11.96)      DE<br><br><b>(71) Anmelder:</b> HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).<br><br><b>(72) Erfinder:</b> SPREITZER, Hubert; Inselsbergstrasse 10, D-65926 Frankfurt (DE). LUPO, Donald; Waldschmidtstrasse 7, D-60316 Frankfurt (DE). SCHENK, Hermann; Breckenheimer Strasse 32, D-65719 Hofheim (DE). YU, Nu; Usinger Strasse 39, D-61440 Oberursel (DE). | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, CN, JP, KR, MX, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i><br><br><b>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:</b> 2. Juli 1998 (02.07.98) |   |

**(54) Title:** ELECTROLUMINESCENT DEVICE MADE OF ORGANIC MATERIAL

**(54) Bezeichnung:** ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNG AUS ORGANISCHEM MATERIAL

**(57) Abstract**

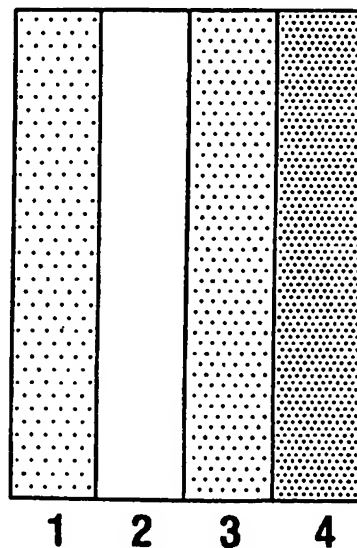
This invention concerns an electroluminescent device, the electroluminescence spectrum of which does not overlap with the absorption spectrum, which contains two or more organic layers between two electrodes. This device is characterized by the fact that a) two neighboring organic layers each have an optical band gap of at least 2.5 eV, and b) the wave length ( $\lambda_{\max}$  corresponding to an energy  $E_{\max}$ ), at which the electroluminescence reaches a maximum, lies in the range which corresponds to the energy difference  $\Delta E$  (ionization potential of the first organic layer minus electron affinity of the second organic layer),  $E_{\max}$  being less than or equal to 2.5 eV.

**(57) Zusammenfassung**

Eine Elektrolumineszenzvorrichtung, deren Elektrolumineszenzspektrum nicht mit dem Absorptionsspektrum überlappt, enthaltend zwischen zwei Elektroden zwei oder mehr organische Schichten, ist dadurch gekennzeichnet, daß a) zwei organische Schichten, die benachbart sind, jeweils eine optische Bandlücke von mindestens 2,5 eV aufweisen, b) die Wellenlänge ( $\lambda_{\max}$  entsprechend einer Energie  $E_{\max}$ ), bei der die Elektrolumineszenz ein Maximum zeigt, in einem Bereich liegt, der der Energiedifferenz  $\Delta E$  (Ionisationspotential der ersten organischen Schicht minus Elektronenaffinität der zweiten organischen Schicht) entspricht, wobei gleichzeitig gilt, daß  $E_{\max}$  kleiner gleich 2,5 eV ist.

SCHEMATIC REPRESENTATION OF A  
TWO LAYER E-L DEVICE

SCHEMATISCHE ANSICHT EINER  
ZWEISCHICHT-EL-VORRICHTUNG



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                   |    |   |    |                                |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                           | LS | Lesotho   | SI | Slowenien                      |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                          | LT | Litauen   | SK | Slowakei                       |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                        | LU | Luxemburg                                       | SN | Senegal                        |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                             | LV | Lettland  | SZ | Swasiland                      |
| AZ | Aserbaidshan                 | GB | Vereinigtes Königreich            | MC | Monaco  | TD | Tschad                         |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                          | MD | Republik Moldau                                 | TG | Togo                           |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                             | MG | Madagaskar                                      | TJ | Tadschikistan                  |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                            | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                   |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                      | ML | Mali  | TR | Türkei                         |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                            | MN | Mongolei  | TT | Trinidad und Tobago            |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                            | MR | Mauretanien                                     | UA | Ukraine                        |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                            | MW | Malawi  | UG | Uganda                         |
| BY | Belarus                      | IS | Island                            | MX | Mexiko  | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                           | NE | Niger   | UZ | Usbekistan                     |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                             | NL | Niederlande                                     | VN | Vietnam                        |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                             | NO | Norwegen  | YU | Jugoslawien                    |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                       | NZ | Neuseeland                                      | ZW | Zimbabwe                       |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen   |    |                                |
| CM | Kamerun                      | KR | Republik Korea                    | PT | Portugal  |    |                                |
| CN | China                        | KZ | Kasachstan                        | RO | Rumänien  |    |                                |
| CU | Kuba                         | LC | St. Lucia                         | RU | Russische Föderation                            |    |                                |
| CZ | Tschechische Republik        | LI | Liechtenstein                     | SD | Sudan   |    |                                |
| DE | Deutschland                  | LK | Sri Lanka                         | SE | Schweden  |    |                                |
| DK | Dänemark                     | LR | Liberia                           | SG | Singapur  |    |                                |
| EE | Estland                      |    |                                   |    |   |    |                                |



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: al Application No  
PCT/EP 97/06004

|  |  |   |
|--|--|---|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 6 H01L33/00 H01L51/20  |  |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 6 H01L   |  |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |  |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)   |  |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |   |
| Category °   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.   |
| X  | BROWN A R: "POLY(P-PHENYLENEVINYLENE)<br>LIGHT-EMITTING DIODES: ENHANCED<br>ELECTROLUMINESCENT EFFICIENCY THROUGH<br>CHARGE CARRIER CONFINEMENT"<br>APPLIED PHYSICS LETTERS,<br>vol. 61, no. 23, 7 December 1992,<br>pages 2793-2795, XP000335073<br>see figures 1,2 | 1,3-6   |
| Y  | ---  | 8   |
| X  | POMMEREHNE J ET AL: "EFFICIENT TWO LAYER<br>LEDS ON A POLYMER BLEND BASIS"<br>ADVANCED MATERIALS,<br>vol. 7, no. 6, June 1995,<br>pages 551-554, XP000508447<br>cited in the application<br>see figure 2   | 1,3-7   |
| ---<br>-/--  |  |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.  |  |   |
| ° Special categories of cited documents :<br><div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>* &amp; * document member of the same patent family</p> </div> </div> |  |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">19 March 1998</div>  |  | Date of mailing of the international search report<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">22-04-1998</div> |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |  | Authorized officer<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Munnix, S</div>                                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No

PCT/EP 97/06004

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | T. ZYUNG ET AL.: "Electroluminescent Behaviour in Multilayer Structure Device Usind Poly-(p-Phenylenevinylene) Derivative"<br>MOL.CRYST.LIQ. CRYST.,<br>vol. 280, 1996, AMSTERDAM,<br>pages 357-366, XP002059531<br>cited in the application<br>see page 359, paragraph 1 - page 362, last paragraph; figures 1,5<br>--- | 1,4                   |
| A          | WO 90 13148 A (CAMBRIDGE RES & INNOVATION<br>;CAMBRIDGE CAPITAL MANAGEMENT (GB); LYN) 1<br>November 1990<br>cited in the application<br>see abstract; claims 1-4<br>---  | 6                     |
| A          | WO 94 29883 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECH<br>;HOLMES ANDREW BRUCE (GB); FRIEND RICHARD<br>H) 22 December 1994<br>cited in the application<br>see claims 1,7-24; tables I,II<br>---   | 7                     |
| Y          | US 5 151 629 A (VANSLYKE STEVEN A) 29<br>September 1992<br>cited in the application<br>see abstract; figure 3<br>---   | 8                     |
| A          | EP 0 412 740 A (EMI PLC THORN) 13 February<br>1991<br>see abstract; figure 1<br>---  | 2,9                   |
| A          | T. ZYUNG ET AL.: "Photodegradation of<br>poly(p-phenylenevinylene) by laser light<br>at the peak wavelength of<br>electroluminescence"<br>APPLIED PHYSICS LETTERS.,<br>vol. 67, no. 23, 4 December 1995, NEW YORK<br>US,<br>pages 3420-3422, XP002059532<br>cited in the application<br>see the whole document<br>---    | 1-9                   |
| A          | EP 0 602 579 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP)<br>22 June 1994<br>see abstract<br>-----   | 1-9                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06004

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9013148 A                              | 01-11-90            | AT 117834 T                | 15-02-95            |
|   |                     | AU 626415 B                | 30-07-92            |
|   |                     | AU 5428590 A               | 16-11-90            |
|   |                     | CA 2030785 A               | 21-10-90            |
|   |                     | DE 69016345 D              | 09-03-95            |
|   |                     | DE 69016345 T              | 24-05-95            |
|   |                     | EP 0423283 A               | 24-04-91            |
|   |                     | ES 2070320 T               | 01-06-95            |
|   |                     | HK 24597 A                 | 27-02-97            |
|   |                     | JP 4500582 T               | 30-01-92            |
|   |                     | US 5399502 A               | 21-03-95            |
|   |                     | US 5247190 A               | 21-09-93            |
| WO 9429883 A                              | 22-12-94            | US 5514878 A               | 07-05-96            |
|   |                     | AU 6729194 A               | 03-01-95            |
|   |                     | EP 0704094 A               | 03-04-96            |
| US 5151629 A                              | 29-09-92            | AT 114395 T                | 15-12-94            |
|   |                     | CA 2072837 A               | 02-02-93            |
|   |                     | DE 69200703 D              | 05-01-95            |
|   |                     | DE 69200703 T              | 06-07-95            |
|   |                     | EP 0525739 A               | 03-02-93            |
|   |                     | ES 2064140 T               | 16-01-95            |
|   |                     | JP 5198377 A               | 06-08-93            |
| EP 0412740 A                              | 13-02-91            | CA 2022754 A               | 09-02-91            |
|   |                     | DE 69014763 D              | 19-01-95            |
|   |                     | JP 3179657 A               | 05-08-91            |
|   |                     | US 5182490 A               | 26-01-93            |
| EP 0602579 A                              | 22-06-94            | JP 6181363 A               | 28-06-94            |
|   |                     | US 5486490 A               | 23-01-96            |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06004

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 H01L33/00 H01L51/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
|------------|--|--------------------|

|   |   |       |
|---|---|-------|
| X | BROWN A R: "POLY(P-PHENYLENEVINYLENE)<br>LIGHT-EMITTING DIODES: ENHANCED<br>ELECTROLUMINESCENT EFFICIENCY THROUGH<br>CHARGE CARRIER CONFINEMENT"<br>APPLIED PHYSICS LETTERS,<br>Bd. 61, Nr. 23, 7. Dezember 1992,<br>Seiten 2793-2795, XP000335073<br>siehe Abbildungen 1,2 | 1,3-6 |
| Y | ---   | 8     |
| X | POMMEREHNE J ET AL: "EFFICIENT TWO LAYER<br>LEDs ON A POLYMER BLEND BASIS"<br>ADVANCED MATERIALS,<br>Bd. 7, Nr. 6, Juni 1995,<br>Seiten 551-554, XP000508447<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Abbildung 2<br>---  | 1,3-7 |

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. März 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22-04-1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Munnix, S

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie <sup>o</sup> | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| X                      | T. ZYUNG ET AL.: "Electroluminescent Behaviour in Multilayer Structure Device Using Poly-(p-Phenylenevinylene) Derivative"<br>MOL.CRYST.LIQ. CRYST.,<br>Bd. 280, 1996, AMSTERDAM,<br>Seiten 357-366, XP002059531<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Seite 359, Absatz 1 - Seite 362,<br>letzter Absatz; Abbildungen 1,5<br>--- | 1,4                |
| A                      | WO 90 13148 A (CAMBRIDGE RES & INNOVATION<br>;CAMBRIDGE CAPITAL MANAGEMENT (GB); LYN)<br>1.November 1990<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Zusammenfassung; Ansprüche 1-4<br>---  | 6                  |
| A                      | WO 94 29883 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECH<br>;HOLMES ANDREW BRUCE (GB); FRIEND RICHARD<br>H) 22.Dezember 1994<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche 1,7-24; Tabellen I,II<br>---  | 7                  |
| Y                      | US 5 151 629 A (VANSLYKE STEVEN A)<br>29.September 1992<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Zusammenfassung; Abbildung 3<br>---   | 8                  |
| A                      | EP 0 412 740 A (EMI PLC THORN) 13.Februar<br>1991<br>siehe Zusammenfassung; Abbildung 1<br>---   | 2,9                |
| A                      | T. ZYUNG ET AL.: "Photodegradation of<br>poly(p-phenylenevinylene) by laser light<br>at the peak wavelength of<br>electroluminescence"<br>APPLIED PHYSICS LETTERS.,<br>Bd. 67, Nr. 23, 4.Dezember 1995, NEW YORK<br>US,<br>Seiten 3420-3422, XP002059532<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe das ganze Dokument<br>---          | 1-9                |
| A                      | EP 0 602 579 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP)<br>22.Juni 1994<br>siehe Zusammenfassung<br>-----  | 1-9                |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06004

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9013148 A                                       | 01-11-90                      | AT 117834 T                       | 15-02-95                      |
|  |                               | AU 626415 B                       | 30-07-92                      |
|  |                               | AU 5428590 A                      | 16-11-90                      |
|  |                               | CA 2030785 A                      | 21-10-90                      |
|  |                               | DE 69016345 D                     | 09-03-95                      |
|  |                               | DE 69016345 T                     | 24-05-95                      |
|  |                               | EP 0423283 A                      | 24-04-91                      |
|  |                               | ES 2070320 T                      | 01-06-95                      |
|  |                               | HK 24597 A                        | 27-02-97                      |
|  |                               | JP 4500582 T                      | 30-01-92                      |
|  |                               | US 5399502 A                      | 21-03-95                      |
|  |                               | US 5247190 A                      | 21-09-93                      |
| WO 9429883 A                                       | 22-12-94                      | US 5514878 A                      | 07-05-96                      |
|  |                               | AU 6729194 A                      | 03-01-95                      |
|  |                               | EP 0704094 A                      | 03-04-96                      |
| US 5151629 A                                       | 29-09-92                      | AT 114395 T                       | 15-12-94                      |
|  |                               | CA 2072837 A                      | 02-02-93                      |
|  |                               | DE 69200703 D                     | 05-01-95                      |
|  |                               | DE 69200703 T                     | 06-07-95                      |
|  |                               | EP 0525739 A                      | 03-02-93                      |
|  |                               | ES 2064140 T                      | 16-01-95                      |
|  |                               | JP 5198377 A                      | 06-08-93                      |
| EP 0412740 A                                       | 13-02-91                      | CA 2022754 A                      | 09-02-91                      |
|  |                               | DE 69014763 D                     | 19-01-95                      |
|  |                               | JP 3179657 A                      | 05-08-91                      |
|  |                               | US 5182490 A                      | 26-01-93                      |
| EP 0602579 A                                       | 22-06-94                      | JP 6181363 A                      | 28-06-94                      |
|  |                               | US 5486490 A                      | 23-01-96                      |